REC'D 2 9 OCT 2004



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITIO

REC'D 2 9 OCT 2004

PO PC

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le _______1 O AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

SIEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpl.fr



CAPADRICHAL DE LA PROPRIETE ENDUSTRIBLES
26 bls, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRÂNCE 1/2

		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 540 w/250899
REMISE CHE DIECES	2003 A LINE	INOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
REMISE THE PROPERTY OF THE PRO		À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
TIEN OS II 41 1 E 1	0309155	Jean Pierre ESSON
N° D'ENREGISTREMENT	0308 190	RHODIA SERVICES
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'IN	Pi	Direction de la Propriété Industrielle
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	0 E 1111 2002	Centre de Recherche de Lyon BP 62
PAR L'INPI	· 25 JUIL. 2003	69192 SAINT FONS CEDEX
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03109		
Confirmation d'un	dépôt par télécople	N° attribué par l'INPI à la télécople
NATURE DE LA	\ DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases sulvantes
Demande de bro	evet .	K
Demande de ce	rtificat d'utilité	
Demande division	onnaire	
	Demande de brevet initiale	Nº Date/
		N° Date
	de de certificat d'utilité initiale	
Transformation (d'une demande de Demande de brevet initiale	N° Date
	IVENTION (200 caractères or	
1-		
Fils, fibres, fila	aments résistants à l'abrasic	л.
		·
	AL DE DRIADITÉ	Pays ou organisation
4 DÉCLARATIO		Date N°
	DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation
LA DATE DE	DÉPÔT D'UNE	DateN°
DEMANDE A	NTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation
		Date No
		S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5 DEMANDEU	IR	S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
		RHODIA PERFORMANCE FIBRES
Prénoms		
Forme juridique		S.A
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	Avenue de l'Hermitage
	Code postal et ville	6223 SAINT LAURENT BLANGY CEDEX
		FRANCE .
Nationalité		Française
N° de téléphone (facultatif)		
	pie (facultatif)	
Adresse élec	tronique (facultatif)	



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

LIEU N° D'E	69 INPI L ENREGISTREMENT NAL ATTRIBUÉ PAR I	0309155			DB 540 W /260899
	références po viiatif)	our ce dossier :			
6	G WANDATAIRE				
	Nom		ESSON		
	Prénom		Jean Pierre		
	Cabinet ou So		RHODIA SER Direction de la	VICES Propriété Industrielle	
	N °de pouvoir de lien contra	permanent et/ou ctuel	7306		
	Adresse	Rue	Centre de Rech	erche de Lyon BP 62	
		Code postal et ville	69192 S	AINT FONS CEDEX	
	N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 63 04		
	N° de télécop		04 72 89 69 68		
Adresse électronique (facultatif)					
M INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs		Oui Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement p	ou r une demande de breve	et (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		1 1			
Palement échelonné de la redevance		Palement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques Oui Non			
0	RÉDUCTION DU TAUX		Uniquement pour les personnes physiques		
des redevances		Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)			
		Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):			
<u> </u>					
		utilisé l'imprimé «Sulte», combre de pages jointes			
50	SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean Pierre ESSON				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI S. TEVSSEIRE

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rechification pour les dennées vous concernant augrès de l'IPIPI.

FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION

La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

5

10

15

25

30

35

Les propriétés que doivent présenter des articles filés sont différentes selon leur utilisation. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple la résistance mécanique, la transparence, la brillance, la blancheur, l'aptitude à la teinture, le retrait, la capacité de rétention d'eau, la résistance au feu, la stabilité et la longévité à la chaleur... Une propriété qui peut être exigée, notamment pour les applications dans les domaines industriels ou les domaines dits de fil technique, est la résistance à l'abrasion.

C'est le cas par exemple des feutres, qui sont des structures composites comprenant un empilement de couches de tissés (obtenus à partir de monofilaments continus) et de couches de non tissés (obtenus à partir de fibres coupées), les couches étant assemblées en général par aiguilletage. L'augmentation de la résistance à l'abrasion permet en général d'augmenter la durée de vie des articles fabriqués à partir des fils, fibres ou filaments. Dans le cas des feutres pour machines à papier, qui sont réalisés à partir de fibres synthétiques, cette propriété est devenue critique pour de nombreuses raisons : remplacement des agents de blanchissage chimique par des particules solides par exemple de carbonate de calcium, augmentation des vitesses de production ou des températures d'utilisation des machines à papier qui sollicitent les feutres de façon plus critique.

C'est également le cas par exemple des tapis et des moquettes, des cordes et courroles, des filets, des tissus utilisés dans le domaine de la sérigraphie ou de la filtration. Dans ce cas, les sollicitations mécaniques de frottement ou abrasion sur ces articles sont telles que la propriété de tenue à l'abrasion caractérise directement leur durée de vie.

Une solution connue pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés est d'augmenter le degré de polymérisation du matériau synthétique à partir duquel ils sont fabriqués. C'est ainsi que sont développées des fibres fabriquées à partir de résines thermoplastiques de masse moléculaire de plus en plus importante. Cette augmentation de la masse moléculaire se traduit par une augmentation de la viscosité fondue du polymère. Le filage de fibres de très haute viscosité fondue nécessite en effet la mise en œuvre de pressions de filage très élevées et/ou de températures de filage très élevées qui peuvent provoquer des dégradations du polymère. Une alternative possible, décrite dans les brevets US 5234644 et US 5783501 consiste à produire des fils ou fibres de

masses moléculaires classiques puis à augmenter, a posteriori (sur la fibre dans le cas de US5234644 ou sur le feutre dans le cas de US5783501), la viscosité des polymères. Cette solution présente toutefois des limites. Ainsi cela ajoute une étape supplémentaire dans le procédé et nécessite l'emploi de solutions chimiques contenant des catalyseurs.

Une autre solution connue consiste à filer des polymères de haute masse moléculaire mais dont on cherche à diminuer la viscosité fondue. Cela peut être obtenu grâce à la mise en œuvre de polymères comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire. Cependant les fils, fibres ou filaments obtenus à partir de ces polymères ne présentent pas de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion.

Une autre solution pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles réalisés à partir de fibres consiste à utiliser des articles présentant une frisure tridimensionnelle, telle que décrite dans le brevet CA 2076726.

Il est également connu pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés d'introduire dans les fils des particules de taille nanométrique, telles que de la silice ou une montmorillonite. Ces articles sont notamment décrits dans le document WO01/02629.

La présente invention a pour objectif de proposer une autre solution pour l'obtention d'articles filés à haute résistance à l'abrasion.

A cet effet l'invention propose des fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

$$R_3$$
-(X- R_2 -Y)_n-X-A- R_1 -A-X-(Y- R_2 -X)_m- R_3 (I)

 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

$$R_4-[Y-R_2-X]_p-R_3$$
 (II)

dans lesquelles

5

10

15

20

25

30

35

- -X-Y- est un radical issu de la polycondensation de deux fonctions réactives F_1 et F_2 telles que
 - F₁ est le précurseur du radical -X- et F₂ le précurseur du radical -Y- ou inversement.
 - Hee folding of the period regain serve at as parkened radius

- les fonctions F2 ne peuvent réagir entre elles par condensation
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné
 - R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
 - -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

Toutes les fonctions de polycondensation connues peuvent être utilisées dans le cadre de l'invention pour F_1 et F_2 .

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention ; la matrice polymérique est un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

$$R_{3}$$
- $(X-R_{2}-Y)_{n}$ - $X-A-R_{1}-A-X-(Y-R_{2}-X)_{m}$ - R_{3} (I)

 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

$$R_4-[Y-R_2-X]_p-R_3$$
 (II)

dans lesquelles :

5

10

15

20 .

- Y est le radical — N— quand X représente le radical — C— , R_s O O - Y est le radical — C— quand X représente le radical — N— , R_s

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre
 des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

30 comprenant un groupement $-\frac{C}{II}$ ou $-\frac{N}{R_s}$

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone
- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- 35 -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

4

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice polymérique de l'Invention consiste en un polyester A2 constitué de :

 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

$$R_3-(X-R_2-Y)_n-X-A-R_1-A-X-(Y-R_2-X)_m-R_3$$
 (I)

 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

$$R_4-[Y-R_2-X]_p-R_3$$
 (II)

10 dans lesquelles :

5

30

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
 - -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500

La matrice polymérique de l'invention peut également être un copolyesteramide.

Avantageusement m, n et p sont compris entre 100 et 300.

25 Avantageusement, R2 est un radical pentaméthylénique.

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention comprend avantageusement au moins 45%, de préférence au moins 60%, encore plus préférentiellement au moins 80% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en nombre au moins égale à 10000, de préférence au moins égale à 25000 g/mol.

Par masse moléculaire en nombre du polyamide A1 ou du polyester A2, on entend la masse moléculaire en nombre pondérée par les fractions molaires des deux types de chaînes macromoléculaires des formules (I) et (II).

Les fils, fibres, filaments de l'invention, comprenant dans leur matrice polymérique le polyamide A1 et/ou le polyester A2, présentent de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. Ils sont en particulier adaptés à la fabrication de feutres pour machines à papier. L'utilisation du polyamide A1 ou du polyester A2 permet de filer à plus basse température et/ou à pression réduite par rapport aux conditions qui seraient nécessaires en l'absence du polyamide A1 ou du polyester A2. On peut ainsi soit obtenir des fils qui résistent mieux à l'abrasion, soit obtenir des fibres dont les propriétés sont similaires, avec un procédé moins contraignant (notamment en température de mise en œuvre ou en pression de filage).

Les fils, fibres et filaments selon l'invention peuvent contenir tous les additifs habituellement utilisés avec de tels polymères, par exemple les stabilisants thermiques, les stabilisants UV, les catalyseurs, les pigments et colorants, les agents antibactériens.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1

$$R'_2$$
 N'_2 N'_3 N'_4 N'_4 N'_5 N'_5

25 b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2

$$R'_{2}$$
 O (III_{b}) Ou (III_{b})

dans lesquelles

5

10

15

20

30

 R'2 représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes, 5

10

15

20

25

30

35

- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2

Par acide carboxylique ou radical carboxylique dans la présente invention, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters, les nitriles etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Les monomères de formule (III_a) ou (III_b) sont de préférence les monomères de polyamides du type polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12 etc. On peut citer à titre d'exemple de monomères de formule (III_a) ou (III_b) pouvant convenir dans le cadre de l'invention le caprolactame, l'acide 6-aminocaproïque, le lauryllactame etc. Il peut s'agir d'un mélange de monomères différents.

Comme exemples de monomères de formule (III_a) ou (III_b) pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer la caprolactone, la δ -valerolactone, l'acide 4-hydroxybenzoïque etc.

Le mélange de monomères peut également comprendre un monomère monofonctionnel utilisé classiquement dans la production des polymères comme limiteur de chaînes.

Le mélange de monomères peut également comprendre des catalyseurs.

Lors de l'opération de mélange des monomères, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieure à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1 %, et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%.

Ces catalyseurs, de préférence introduits en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%, peuvent être choisis parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171).

Avantageusement le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b').

Dans le cas du polyamide A1, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyamides obtenus à partir de lactames ou d'aminoacides.

Dans le cas du polyester A2, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyesters obtenus à partir de lactones ou d'hydroxy-acides

5

10

15

20 .

25

30

35

La polymérisation peut comprendre une étape de finition afin d'obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'alde d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides et d'un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12 etc.. Le polyester est par exemple le polycaprolactone, la poly(pivalolactone) etc..

Le composé difonctionnel est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

Avantageusement le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé difonctionnel, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence lrgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence lrganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Le composé difonctionnel de l'invention est de préférence représenté par la formule (IV) :

dans laquelle X" représente un radical amine, un radical hydroxyle ou un groupement carboxylique ou leurs dérivés

R1 et A sont tels que décrits cl-dessus.

5

10

15

20

25

30

A titre d'exemple de radical X", on peut citer un radical amine primaire, amine secondaire etc.

Le composé difonctionnel peut être un diacide carboxylique. A titre d'exemples de diacides, on peut citer l'acide adipique qui est l'acide préféré, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, les acides phtaliques tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique. Il peut s'agir d'un mélange comprenant des sous-produits issus de la fabrication d'acide adipique, par exemple un mélange d'acide adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique.

Le composé difonctionnel peut être une diamine. A titre d'exemples de diamines, on peut citer l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènedlamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine.

Le composé difonctionnel peut être un dialcool. A titre d'exemples de dialcools, on peut citer le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et polytetrahydrofurane.

Le composé fonctionnel peut être un mélange d'une diamine et d'un dialcool.

Dans le cas du polyamide A1, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des amines ou des acides carboxyliques ou dérivés.

Dans le cas du polyester A2, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des alcools ou des acides carboxyliques ou dérivés.

De préférence le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acide, avec un composé de formule (V):

35 dans laquelle

Riest un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, accritus ou con a courant comprendre des asia colornes.

G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12. Le polyester est par exemple le polycaprolactone ou le poly(pivalolactone).

Le composé de formule (V) est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

5

10

15

30

35

· Avantageusement le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé de formule (V), les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). 20 Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Tous les coupleurs de chaînes polymériques ou les agents d'extension de chaînes polymériques connus de l'homme du métier, comprenant généralement deux fonctions identiques ou deux radicaux identiques, et réagissant sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes, peuvent être utilisés comme composé de formule (V).

Dans le cas de l'obtention de polyamide A1, le composé (V) peut par exemple réagir sélectivement avec les fonctions amine du polyamide dans lequel il est introduit. Ce composé ne réagira pas avec les fonctions acide du polyamide dans ce cas.

Les articles filés, fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique comprenant au moins le polyamide A1 ou le polyester A2 décrits ci-dessus. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation de la matrice, celle-ci étant sous forme fondue. Il peut être réalisé à partir d'un granulé comportant la composition.

Les articles filés selon l'invention peuvent être soumis à tous les traitements pouvant être effectués dans des étapes ultérieures à l'étape de filage. Ils peuvent en particulier être étirés, texturés, frisés, chauffés, retordus, teints, ensimés, coupés... Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être intégrées après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. Le liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

L'invention concerne également des articles comprenant des fils, fibres et/ou filaments tels que décrits ci-dessus.

Les fils, fibres, filaments selon l'Invention, peuvent être utilisés sous forme tissée, tricotée ou non tissée.

Les fibres selon l'invention sont en particulier adaptées pour la fabrication de feutres pour machines à papier, et notamment pour les non-tissés des feutres pour machines à papier.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention peuvent être utilisés également comme fils pour moquettes.

Ils peuvent aussi être utilisés, notamment les monofilaments, pour l'obtention de tissus dans le domaine de la sérigraphie pour les transferts d'impression, ou dans le domaine de la filtration.

Les fils, fibres, filaments de l'invention, et notamment les multifils, peuvent également être utilisés dans la fabrication de cordes, en particulier des cordes d'escalade, ou de courroies, notamment les courroies de convoyage.

Enfin les fils de l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de filets, en particulier les filets de pêche.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Tests de caractérisation :

5

10

15

20

25

35

Teneur en groupements terminaux

Les teneurs en groupements terminaux acide [COOH] et amine [NH₂] sont dosées par potentiométrie.

Calcul de la masse moléculaire en nombre

La masse moléculaire en nombre [M_N] est estimée selon les formules suivantes :

- dans l'exemple comparatif A et dans l'exemple 1 de l'invention, qui correspondent à des polymères linéaires (par polymère linéaire, on entend un polymère constitué de chaînes macromoléculaires comportant chacune 2 extrémités), on utilise la formule classique $[M_N] = 2.10^{+8} / ([NH_2]+[COOH])$

- dans l'exemple comparatif B, le polymère est un mélange de chaînes linéaires (2 extrémités par chaîne de polymère) et d'étoiles à 4 branches (4 extrémités par chaîne de polymère étoile), donc on utilise la formule établie dans le brevet WO 97/24388 : [M_N] = 1. 10⁺⁶ / (Co + [NH₂]) où Co=([COOH]-[NH₂])/4 représente la concentration molaire du composé tétrafonctionnel constituant le motif cœur des étoiles (toutes les fonctions du motif cœur sont identiques : -COOH)

Dans toutes ces formules, les concentrations [COOH], [NH $_2$] et Co sont exprimées en μ mol/g, la masse [M $_N$] étant exprimée en g/mol.

Viscosité fondue au plateau à 250°C

5

10

15

20

25

30

35

La viscosité fondue est mesurée dans un rhéomètre capillaire Göttfert 2002, muni d'une filière de longueur 30 mm et de diamètre 1 mm. La pression appliquée dans le rhéomètre est telle que dans la plage considérée, la viscosité fondue soit indépendante de la valeur de la pression appliquée (zone caractéristique du plateau newtonien).

• Normalisation de la Perte de Charge dans le pack (tête de filière)

Dans les différents exemples décrits ci-après, on mesure une Perte de Charge (exprimée en bars) lors de la traversée du pack (tête de filière), composé d'éléments de filtration et des capillaires. Toutefois, selon la nature du polymère, il est nécessaire d'ajuster la température du pack et du polymère. Cela a pour effet de changer la valeur de la Perte de Charge. Il est bien connu que la viscosité fondue des polymères, ou dans ce cas, la Perte de Charge, varie avec la température selon une loi de type Arrhenius, qui permet par exemple, à partir des valeurs expérimentales (température T_1 et Perte de Charge ΔP_1) d'estimer la valeur de la Perte de Charge ΔP_2 à une autre température, quelconque, T_2 . Ce calcul peut par ailleurs être étendu aux cas où les deux conditions de filage correspondent en plus à des débits différents (lorsque la variation en valeur absolue $|\Delta Q/Q|$ est inférieure à 50%), respectivement Q_1 et Q_2 :

 $\Delta P_2 = Q_2 / Q_1 \times \Delta P_1 \times Exp [E \times (1 / T_2 - 1 / T_1) / R]$

Dans cette formule, T₁ et T₂ sont exprimés en degrés Kelvin, E l'énergie d'activation, exprimée en J/mol et R est la constante des gaz parfaits (R = 8,31 J/mol/K). Dans le cas du Polyamide, l'énergie d'activation E est égale à 60 kJ/mol (M.I. Kohan, Nylon Plastics, page 140, ed. John Wiley & Sons, Inc., 1973).

Afin de procéder à une comparaison des différentes conditions de filage $(T_1, \Delta P_1)$ des exemples détaillés ci-après, il est procédé à une normalisation, c'est à dire que les valeurs de pertes de charges ΔP_1 mesurées à T_1 (variable d'un essai à l'autre) pour un débit de Q_1 (produit du titre en dtex par la vitesse en m/min, variables d'un essai à

l'autre), sont toutes ramenées à la même température T_2 choisie égale à 250°C et au même débit Q_2 (équivalent à 200 dtex à 800 m/min) selon la formule précédente. Les valeurs ΔP_2 des différents exemples peuvent dès lors être comparées entre elles.

5 o Test de résistance à l'abrasion

La figure 1 représente schématiquement l'appareillage utilisé pour le test de résistance à l'abrasion. La référence 1 représente le fil, la référence 2 un barreau en céramique, la référence 3 une masse de 3g, la référence 4 de l'eau.

Dans ce test, déjà décrit dans la littérature (conférence "Abrasion Resistant PA fiber", Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Sept 2002), un filament unitaire est soumis à une pré-tension de 3 g. Le fil est immergé dans un bain d'eau à 23°C. Le filament frotte contre un barreau de céramique de diamètre 10mm, commercialisé par la société Rothschild pour le test FFAB (« Felt Fiber Abrasion Tester ») de rugosités de surface Ra=1,7µm, Rz=8,9µm et Rmax=11,3µm. Le barreau est en rotation à 300 tours/minutes avec un angle de contact du fil sur le barreau (embarrage) de 90°.

Avant le test, le filament est tout d'abord préalablement désensimé pendant 1 heure dans un montage à Soxhlet dans de l'éther de pétrole puis conditionné pendant 24h dans un bain d'eau à 25°C.

On note le nombre total de tours avant la rupture du filament. Ce nombre est divisé par le titre unitaire du brin afin de s'affranchir du titre du brin qui peut varier d'un essai à l'autre.

Au total, l'expérimentation est renouvelée 30 fois et on fait la moyenne des résultats.

25

10

15

20

EXEMPLES

Exemple Comparatif A = polyamide 6

Synthèse

Ce polymère est un polyamide 6 d'indice de viscosité, mesuré à 25°C dans l'acide formique à 90% selon la norme ISO 307, de 145 ml/a.

Filage

Ce polyamide 6 est filé dans les conditions suivantes :

- extrudeuse double-vis.

35

- température de la filière de 248°C, filière de 10 trous
- refroidissement air
- vitesse d'appel de 300 m/min

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est de 209 dtex, correspondant à un débit à la filière de 16,7 g/min.

Dans ces conditions (filière à 248°C), on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » (bloc filière comprenant les éléments de filtration et les capillaires) de 123 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 112 bars.

Etirage

5

10

15

25

30

35

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture : environ 80%. Le fil ainsi obtenu est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,6 dtex.

Caractérisation du polymère

 $[NH_2] = 44 \mu mol/g$ [COOH] = 53 $\mu mol/g$ $[M_N] = 2. 10^{+8} / ([NH_2]+[COOH]) = 20 600 g/mol$

Viscosité fondue η au plateau (250°C)= 466 Pa.s

Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 185 cycles/dtex

Exemple Comparatif B = Polymère comprenant des chaînes macromoléculaires

20 étoile

Synthèse

Il s'agit d'un polyamide étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,5% molaire de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077.

Filage

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est 180 dtex, correspondant à un débit de filière de 14,4 g/min.

Ce polymère est filé dans les conditions de l'exemple Comparatif A sauf que la température de la filière est abaissée à 232°C, afin d'obtenir une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » de 58 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 37 bars.

Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9 dtex.

Caractérisation du polymère :

 $[NH_2] = 15 \mu mol/g$ $[COOH] = 169 \mu mol/g$ $[M_N] = 1.10^{+6} / (([COOH]-[NH_2])/4 + [NH_2]) = 18 960 g/mol$

14

Viscosité fondue η au plateau (250°C) = 60 Pa.s

Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 130 cycles/dtex

5 Exemple 1

Synthèse

Ce polymère a été obtenu par polycondensation de caprolactame en présence de 0,6% molaire d'acide adipique.

Filage

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est 212 dtex, correspondant à un débit à la filière de 17,0 g/min.

Ce polymère est filé dans les conditions de l'exemple Comparatif A sauf que la température de la filière est abaissée à 225°C, afin d'obtenir une bonne filabilité.

Dans ces conditions, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » de 67 bars. La perte de charge normalisée à 250°C, 200 dtex et 800 m/min est de 32 bars.

Etirage

15

20

30

35

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,9 dtex.

Caractérisation du polymère

 $[NH_2] = 8.1 \mu mol/g$

 $[COOH] = 122,1 \mu mol/g$

 $[M_N] = 2. 10^{+6} / ([NH_2] + [COOH]) = 15 360 g/mol$

Viscosité fondue η au plateau (250°C) = 50 Pa.s

25 Caractérisation du fil

Résistance à l'abrasion N = 153 cycles/dtex

Le tableau 1 suivant présente les caractéristiques en termes de fluidité et de tenue à l'abrasion des exemples comparatifs A, B ainsi que l'exemple 1 conforme à l'invention.

Il apparaît que, par rapport au polymère de référence, celui de l'exemple comparatif B se traduit par un gain en fluidité mais associé à une très forte baisse de la tenue à l'abrasion.

En revanche, le polymère de l'exemple 1, conforme à l'invention, permet un gain en fluidité (supérieur à l'exemple comparatif B) avec une moindre baisse de la tenue à l'abrasion (supérieure à l'exemple comparatif B).

L'exemple 1 conforme à l'invention offre donc un compromis fluidité / abrasion supérieur aux exemples comparatifs A et B.

Tableau 1

	ΔP _{normalisée} (bars)	MPLATEAU (Pa.s)	[M _N] (g/mol)	Abrasion (cycles/dtex)
Ex comparatif A	112	466	20 600	185
Ex comparatif B	37	60	18 960	130
Ex 1	32	50	15 360	153

REVENDICATIONS

- 5 1. Fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :
 - 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

 $R_3-(X-R_2-Y)_0-X-A-R_1-A-X-(Y-R_2-X)_m-R_3$ (i)

 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

$$R_4-[Y-R_2-X]_0-R_3$$
 (II)

dans lesquelles

10

20

35

- 15 -X-Y- est un radical issu de la condensation de deux fonctions réactives F₁ et F₂ telles que
 - F_1 est le précurseur du radical -X- et F_2 le précurseur du radical -Y- ou inversement,
 - les fonctions F₁ ne peuvent réagir entre elles par condensation
 - les fonctions F₂ ne peuvent réagir entre elles par condensation
 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- 25 R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné
 - R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
 - -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500
- 2. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyamide A1 constitué de :
 - 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

$$R_3$$
-(X- R_2 -Y)_n-X-A- R_1 -A-X-(Y- R_2 -X)_m- R_3 (I)

 - 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

dans lesquelles :

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre
 des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
 - R₃, R₄ représente l'hydrogène; un radical hydroxle ou un radical hydrocarboné

- R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone
- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- 15 -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500
 - 3. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyester A2 constitué de :
 - 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

$$R_{3}$$
-(X- R_{2} -Y)_n-X-A- R_{1} -A-X-(Y- R_{2} -X)_m- R_{3} (I)

- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

$$R_4-[Y-R_2-X]_p-R_3$$
 (II)

25 dans lesquelles:

20

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement — C— ou — O—

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- -n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500
- 4. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes; caractérisés en ce que n, m et p sont compris entre 100 et 300
- 5. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisés en
 10 ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 comprend au moins 45%, de préférence au moins 60% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I)
 - 6. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 25000 g/mol
 - 7. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que R2 est un radical pentaméthylénique
- 8. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
 - a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
 - b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1

$$R'_{2}$$
 O R'_{2} (III_{a}) ou R'_{2} (III_{b})

30

25

5

15

b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2

dans lesquelles

5

15

20

- R'2 représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un
 radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2
 - 9. Fils, fibres et filaments seion la revendication 8, caractérisés en ce que le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b')
 - 10. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides avec un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques.
- 25 11. Fils, fibres et filaments selon la revendication 10 caractérisés en ce que le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester
- 12. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est représenté par la formule (IV) :

X"-A-R₁-A-X" (IV)

dans laquelle X" représente un radical amine , un radical hydroxyle, un groupement carboxylique ou leurs dérivés

- 13. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique. l'acide dodécanoïque. l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique. l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, 4.4'la diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane
 - 14. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides, avec un composé de formule (V):

G-R-G (V)

dans laquelle

- R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes

25

5

10

15

20

- 15. Fils, fibres et filaments selon la revendication 14, caractérisés en ce que le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.
- 30 16. Article comprenant des fils, fibres et/ou filaments selon l'une des revendications 1 à 15
 - 17. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un feutre pour machine à papier.

- 18. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tapis ou d'une moquette.
- 19. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une corde ou 5 d'une courroie
 - 20. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tissu pour transfert d'impression ou pour filtration
- 10 21. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un filet

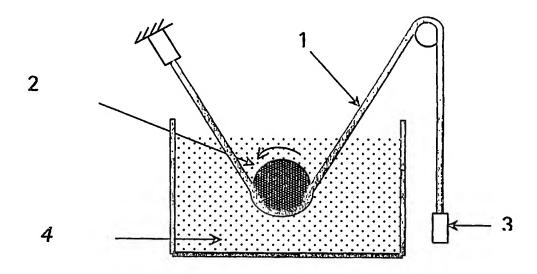


Figure 1



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

26 bls, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous Informer : INPI DIRECT

(Company) 0 825 83 85 87

a.is c Tri/m

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

ilan

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (faculiatif) R 03109 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 03 09155		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 03 09155	Vos références pour ce dossier (facultatif)	R 03109
	N° D'ENREGISTREMENT MATIONAL	03 09155

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.

LE(S) DEMANDEUR(S):

RHODIA PERFORMANCE FIBRES Avenue de l'Ermitage 62053 SAINT LAURENT BLANGY FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		BOUQUEREL
Prénoms		Franck
Adresse	Rue	93, rue du Dauphiné
	Code postal et ville	[6 9 0 0 3] LYON
Société d'a	ppartenance (facultatif)	
2 Nom		CLEMENT
· Prénoms		Florence
Adresse	Rue	2, Clos de Beau Site Chemin de Py Froid
` ·	Code postal et ville	6 191511101 YZERON
Société d'a	appartenance (facultatif)	
3 Nom		ROBERT
Prénoms		Gilles
Adresse	Rue	3, rue de Grange Haute
	Code postal et ville	16.19.15.14.10.1 IRIGNY
Société d'a	appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

ESSON Jean-Pierre



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

Pour vous Informer : INPI DIRECT (DINPINIDAD) 0 825 83 85 87) DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Ver ett:		. Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	08 113 @W / 210103		
	pour ce dossier (facultati)	11,03109			
	TREMENT NATIONAL	03 09155			
	ENTION (200 caractères ou	· ·			
FILS, FIBRES	FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.				
			1		
LE(S) DEMAND	EUR(S) :				
i e					
Avenue de l'E	FORMANCE FIBRES				
62053 SAINT	LAURENT BLANGY				
FRANCE					
Î		•			
DESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEU	R(S):			
1 Nom		THIERRY			
Prénoms		Jean-François			
	Rue	3, rue des Cerisiers			
Adresse					
C-1/4 1	Code postal et ville	6 19 3 4 0 FRANCHEVILLE			
	partenance (facultatif)				
Nom Prénoms					
· renorts	T		·		
Adresse	Rue				
	Code postal et ville				
Société d'appartenance (facultatif)					
Nom					
Prénoms					
Adresse	Rue				
Adresse	Code mostal at all.				
Société d'an	Code postal et ville				
Société d'appartenance (facultatif) S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.					
DATE ET CI	GMATURE(S)	plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du n	ombre de pages.		
DU (DES) D	EMANDEUR(S)				
OU DU MANDATAIRE					
(Nom et qualité du signataire)					
FOOTStale Die					
ESSOid Jean-Pierre					
:: = - : ·	******				
		THE TITLE WILL MALLE BY SUBJECT TO SEE STANDING WAY TO SERVE TO SEE AS			
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

PCT/FR2004/001974

